第28卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.3
2016年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2016

失效分析

T91钢高温过热器内壁氧化皮的失效分析

张山山 陈 光 曾庆猛

华电电力科学研究院 杭州 310030

摘要:对T91钢锅炉高温过热器的氧化皮保护性能的失效进行分析;利用扫描电镜观察管内壁氧化皮的微观结构和形貌特点,利用能谱分析仪和X射线衍射仪测试分析内壁氧化皮截面合金元素的浓度变化和物相组成。结果表明:T91钢氧化皮分为内、中、外3层氧化物,其内层为结构致密的富铬尖晶石结构氧化物,中间层主要是结构疏松、多空隙的氧化物,最外层为Fe_2O_3氧化物,氧化层有明显的剥落痕迹,合金元素在氧化层的分布呈现出明显的扩散、富集、迁移现象。而氧化层的结构和保护性能主要由两种不同的氧化机理影响,当水汽中含有溶氧,氧化层被溶氧过氧化,破坏了氧化层的结构。而管材的超温运行,其化学本质就是氧气氧化,超温即是加氧。

关键词:T91钢 氧化皮 氧气氧化 蒸汽氧化

中图分类号:TG172.82 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-6495(2016)03-0259-04

1 前言

随着锅炉参数的不断提高,极大影响着发电机组的安全经济运行,而锅炉的过热器、再热器、省煤器、水冷壁的爆管是主要事故之一,约占发电机组非计划停机的40%左右[1-3]。目前,T91钢以相对低廉的成本和良好的综合性能在锅炉高温过热器部件制造方面得到了广泛的应用,但是其抗高温氧化性能较差,其过热器在运行过程中出现严重的蒸汽侧氧化皮剥落问题[4],尤其是随着机组容量的不断增大和锅炉运行参数的不断提高,过热器内壁氧化皮剥落问题越来越突出,爆管事故频发。

某电厂#3锅炉是国产600MW超临界燃煤机组。锅炉系哈尔滨锅炉厂生产的HG－1900/25.4－YM4型一次中间再热、超临界压力变压运行带内置式再循环泵启动系统的本生 (Benson) 直流锅炉。额定容量1805.5 t/h,过热蒸汽出口压力25 MPa,过热蒸汽出口温度571 ℃,再热器出口压力4.24 MPa,再热器出口温度569 ℃。锅炉型式为单炉膛、平衡通风、尾部双烟道、全钢架悬吊结构、固态排渣,π型布置,燃烧器前后墙对称布置、对冲燃烧方式。其中高温过热器管材为SA-213T91和TP347,规格均为Φ44.5 mm×7.5 mm。本文选取材质T91的高温过热器管样作为研究对象。

定稿日期:2015-08-31

作者简介:张山山,男,1987年生,硕士,工程师

通讯作者:张山山,E-mail:zssncepu@163.com,研究方向为火电厂环境保护技术

DOI:10.11903/1002.6495.2015.249

#3锅炉于2009年10月投产,机组设计给水处理方式为加氨、联氨全挥发处理和加氧处理。实际运行情况表明,在给水AVT处理工况下,水冷壁结垢速率明显偏高。2011年3月改为加氧处理方式运行,加氧浓度为20~50 μg/L。运行期间,锅炉发生多次爆管事故,平均1个月左右发生一次,严重影响机组的安全运行。本次所涉及管样取自#3锅炉2014年10月份再次发生氧化皮大面积剥落爆管事故时所割管样。

2 实验方法

实验材料为#3锅炉T91材质的高温过热器管样,将试样用环氧树脂镶嵌,经打磨、抛光后进行实验。采用XL-30FEG扫描电镜 (SEM) 观察氧化皮的微观形貌和分层结构,并采用自带的能谱散射 (EDS) 分析氧化皮的化学成分及合金元素的分布情况。利用D/Max-2500型X射线衍射仪 (XRD) 鉴定样品表面氧化膜的物相组成,选择Cu*K*a发射源,靶电压40 kV,扫描步长为0.05°。

3 结果与分析

3.1 扫描电镜观察

利用扫描电镜观察了氧化皮的微观结构和分层情况,测试了氧化皮厚度,结果表明:T91钢的氧化皮厚度较厚,在发生多层剥落的情况下,残留的氧化皮厚度仍然较厚,厚度＞100 nm。

图1是管样内壁未剥落部位的横截面微观形貌特征照片。从图1中可看出,管样内壁未剥落部位氧化皮的断面形貌呈典型的3层结构特点:外层 (靠蒸汽侧) 的厚度相对较薄,厚度约15 nm,呈疏松多孔

状，表面不平整，发生过多次氧化皮剥落；中间层的氧化皮厚度较厚，厚度约45 nm，其上分布了一些细小的空洞；内层氧化皮的厚底较厚，厚度约49 nm，结构较为致密，无明显空隙。外层与中间层分层明显，中间层与最内层氧化物界面疏松多孔，腐蚀较为严重，出现一条不规则的多空隙、裂纹的长条形沟痕。氧化皮的剥落常起源于中间层和最内层氧化物界面上的长条空隙裂痕，外层和中间层氧化物一起剥落。

3.2 能谱分析

利用能谱分析仪，沿着基体至氧化皮方向进行点扫描能谱分析，测定Fe、Cr等元素含量。图2是进行点扫描能谱分析部位，表1是图2中氧化皮横断面元素分布情况的微区能谱分析结果。

从表1可以看出：合金元素Cr只出现在内层氧化皮，中间层和外层基本上没有Cr；内层的Cr浓度大于基体的Cr浓度，合金元素Cr在基体与氧化皮之间发生了迁移、富集、扩散等变化。

3.3 X射线衍射分析

通过对管样内壁的氧化皮进行XRD分析，得到了图3的XRD谱。从XRD分析中可以看出，氧化皮确定为Fe_2O_3结构，由于Fe的氧化物所占比例较大，XRD谱中并未发现合金元素 (Cr、Mo等) 氧化物的特征峰。

4 讨论

4.1 氧化皮内合金元素浓度变化

利用能谱分析检查管样内壁，得出的合金元素含量，通过表1数据绘制出氧化皮的Cr浓度变化曲线，见图4。

观察图4得出：Cr只出现在氧化皮的内层和中层，外层基本上没有。内层和中层的Cr浓度大于基体的Cr浓度。数据显示：Cr在基体和氧化皮之间发生了迁移、富集和扩散。在氧化皮的内层和中层，由于合金元素的向外扩散和氧的向内扩散，氧与Cr、

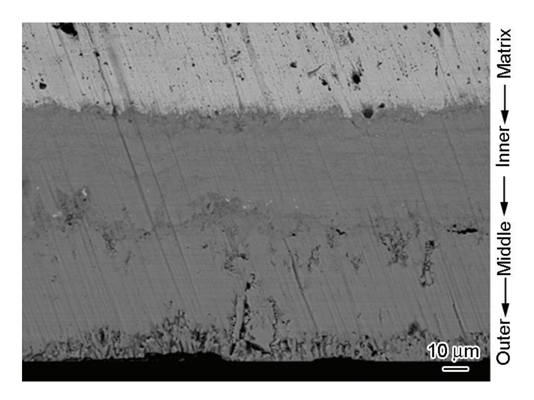


图1 T91管过热器管样内壁未剥落部位横截面微观形貌

Fig.1 Section morphology of T91 superheater tube sample without peeling parts

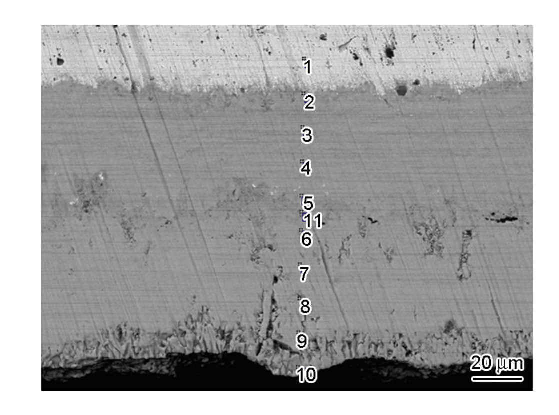


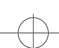
图2 氧化层点扫描能谱分析部位

Fig.2 Scanning energy spectrum analysis of T91 oxide layer

表1 测点部位微区能谱分析结果

Table 1 Energy spectrum analysis results of the micro region of the measuring point

Spectrum	C	O	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	4.53	---	---	---	7.49	---	87.98	---	---
2	3.76	26.61	---	---	14.89	---	53.23	1.51	---
3	6.47	25.19	---	---	16.97	---	49.49	---	1.88
4	3.22	25.71	0.48	---	14.16	---	54.83	---	1.61
5	4.70	27.37	---	---	21.27	1.01	45.66	---	---
6	4.50	25.51	---	0.45	0.75	---	68.80	---	---
7	3.67	25.81	---	---	---	---	70.52	---	---
8	11.20	23.28	---	---	---	---	65.53	---	---
9	5.57	24.54	---	---	---	---	69.89	---	---
10	14.54	29.17	---	---	---	---	56.25	---	---
11	3.57	26.45	---	---	9.82	---	60.16	---	---



Fe形成氧化物，内层和中层氧化物主要是铁铬尖晶石物质；与此同时，Fe向外扩散的速率远大于Cr，Fe与水蒸气或者氧气反应，形成Fe_2O_3、Fe_3O_4为主的外层氧化物。而发生这样明显规律的现象，只能与工况当中的水汽以及氧气有关，分别的影响程度将决定氧化皮的保护性能。

4.2 锅炉管材材质的设计原理及两种氧化皮

随着锅炉运行参数的超临界化，对管材材质的要求也越来越高，过热器采用含一定量的铬基合金钢，而现阶段使用比较广泛的材质就是T91和TP347。其材质设计的原理是：保证在设计温度的合金元素的内外扩散条件下，合金形成并保持由致密Fe-Cr尖晶石晶粒及其晶间完整Cr_2O_3层组成的保护性氧化皮，这种按设计目的形成的氧化皮具有很好的保护性能。

管材设计形成的保护性氧化皮中，Cr要求形成的是Cr_2O_3层，其价态为三价；按化学热力学原理，只能形成和稳定于弱氧化性条件 (弱氧化剂) 下。在强氧化性 (强氧化剂) 条件下，按照循环化学领域氧化皮研究公认的经典高温腐蚀理论，保护性氧化皮中Cr_2O_3层按下式 (1) 反应，被进一步氧化、蒸发，转移进入蒸汽，形成网状高孔隙、裂纹和分层结构的贫合金氧化层，破坏其保护性组成、结构和原理，形成设计不期望的、非保护性的氧化皮，这也证明了实验管材中合金元素Cr的分布情况。

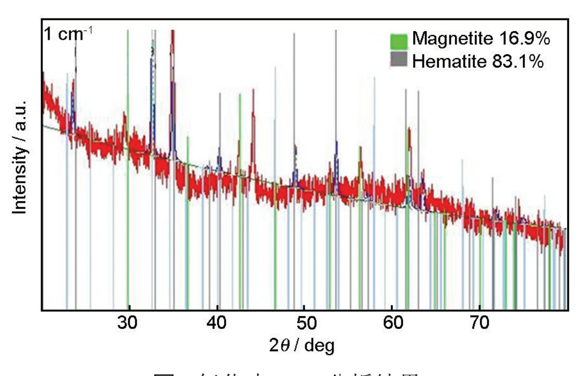


图3 氧化皮XRD分析结果

Fig.3 XRD patterns of oxide layer

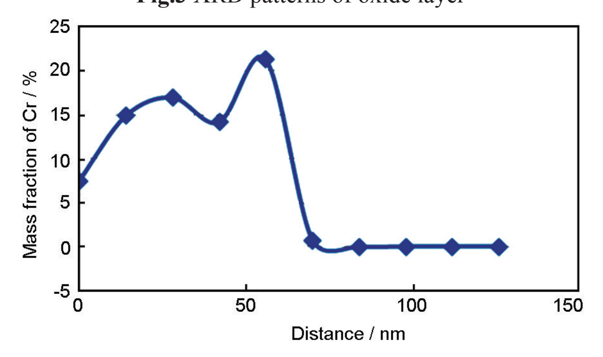


图4 氧化层合金元素Cr的浓度变化曲线

Fig.4 Change curve of Cr concentration in oxide layer

$$\frac{1}{2}Cr_2O_3\,(s)+\frac{3}{4}O_2\,(g)+H_2O\,(g)=CrO_2(OH)_2\,(g) \qquad (1)$$

4.3 两种氧化机理对氧化皮保护性能的影响

两种氧化皮的形成及其保护性能，受到蒸汽中氧气含量的影响，即受到蒸汽氧化机理和氧气氧化机理的不同影响。

蒸汽氧化机理。氧化剂是水蒸汽 (更准确地说是水蒸汽中的H^+)，是很弱的氧化剂，也可称为弱氧化性机理。其对Fe的反应式为：

$$Fe+H_2O\,(g)=Fe_xO_y+H_2 \qquad (2)$$

对合金的主要反应式为：

$$Fe-Cr+H_2O\,(g)=(Fe,Cr)_xO_y\,(\text{尖晶石})+Cr_2O_3+H_2 \qquad (3)$$

得到保护性的氧化皮。

氧气氧化机理。氧化剂是蒸汽中的氧气，可以来自外加溶氧，也可来自蒸汽温度明显超过超临界温度后的过热分解产生的氧气。其对Fe的反应式为：

$$Fe+O_2\,(g)=Fe_nO_m \qquad (4)$$

对合金的主要反应式为：

$$Fe-Cr+O_2\,(g)+H_2O\,(g)=Fe_mO_n+CrO_2(OH)_2 \qquad (5)$$

长期以来，国际上传统主流观点认为，氧气氧化机理和水工况外加溶氧对氧化皮的影响可以忽略不计。其核心依据是：水工况外加溶氧分压相比水蒸气分压，比例极低[5,6]。本文认为该观点忽视了氧气氧化机理和水工况外加溶氧对氧化皮的加速生长、剥落的影响。通过近年来氧化皮形成最新研究，国际性权威研究机构均已不再坚持和重申氧气氧化机理可以忽略的传统观点[7]。

4.4 超温运行影响的讨论

超临界锅炉高温过热器是运行环境最为恶劣的部位，若管子工作温度由许用温度以下上升到许用温度以上，也就造成管子的超温运行的工况。相关文献指出：管子的超温运行是加剧过热器管内壁氧化皮生长、剥落的主要原因[8]，但是并没有指出其本质原因，尤其是氧化皮生长的化学本质原因。本文认为：管子的超温运行也就是相当于水汽中加氧，其氧化皮的生长主要是氧气氧化机理造成。相关研究很早就发现不同外加氧条件下温度对蒸汽分解氧气平衡分压的影响[9]：超 (超) 临界锅炉在运行时，管壁超温，蒸汽中的溶氧含量上升了一个数量级 (从20上升到200 μg/L)，水汽中的氧含量明显升高。当蒸汽中外加溶氧量为0 μg/L，蒸汽分解氧分压随着温度的升高而持续上升；当蒸汽中外加溶氧量为20和200 μg/L时，温度在585 ℃以下时，蒸汽

分解氧分压基本保持稳定，在总的氧分压中所占比例较小。当温度大于585 ℃时，蒸汽分解氧分压持续增加，在总的氧分压中所占比例也持续增多。这意味着：管材在超温运行时，蒸汽分解氧分压持续增高。当蒸汽中有外加溶氧时，锅炉超温运行会加剧蒸汽的氧分解，这在热力学分析上，清楚的意味着管材的超温运行对加剧氧化皮生长作用的确认，其化学本质就是氧气氧化。

5 结论

(1) T91材料的氧化皮分为内、中、外三层，内层主要形成了含Cr的尖晶石结构的氧化皮，中间层存在大量的空隙及微裂纹，外层氧化皮中基本没有Cr，有大量的空隙，发生了较明显的剥落痕迹。

(2) 对合金元素Cr浓度产生主要影响的是水汽中的氧气。保护性氧化皮只能存在于弱氧化性条件下，当水汽中含有氧，氧化皮的形成主要按氧气氧化机理进行，破坏了氧化皮的设计结构，生成的是非保护性氧化皮。

(3) 管材的超温运行会加速氧化皮的生长、剥落。当管材一旦超温运行，蒸汽分解产生的氧含量会明显上升，超温运行的实质就相当于加大了蒸汽中的溶解氧，加剧氧化皮的生长及剥落，对氧化皮的影响巨大，管材超温的实质就是加氧，其化学本质就是氧气氧化。

参考文献

[1] 陈华, 韩志海, 马雁等. 电厂锅炉管的高温腐蚀及金属陶瓷涂层防护 [J]. 西安交通大学学报, 1997, 31: 86

[2] Dionisio L, Tomas G A, Francisco Castro. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 613

[3] 李辛庚, 齐慧滨, 王学刚等. 火电厂锅炉再热器管高温腐蚀研究 [J]. 材料保护, 2003, 36: 9

[4] 贾建民, 曹杰玉, 李志刚等. 18-8系列粗晶粒不锈钢锅炉管内壁氧化皮大面积剥落防治对策研究 [J]. 中国电力, 2008, 41(5): 41

[5] McCloskey T H, Dooley R B, McNaughton W P. Turbin Steam Path Damage:Theory and Practice [M]. New York: Electric Power Research Institute, 1999: 39

[6] Wright I G, Pint B A. An assessment of the high-temperature oxidation behavior of Fe-Cr steels in water vapor and steam [A]. NACE Corrosion 2002 [C]. Denver, 2002: 26

[7] Saunders S R J, McCartney L N. Current understanding of steam oxidation-power plant and laboratory experience [A]. Mater. Sci. Forum. Nar. Jpn., 2006: 119

[8] 王正品, 张路, 刘江南等. 电站用T22及与T91管高温蒸汽氧化的失效分析 [J]. 铸造技术, 2004, 25: 523

[9] Paterson S R, Moser R, Retting T R. Interaction of iron-based materials with water and steam [A]. Proc.EPRI- VGB Int. Conf., [C]. Heidelbery, 1992

